

特表平6-505035

第3部門第3区分

(43)公表日 平成6年(1994)6月9日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	FI
C08F 299/00	MRN	7442-4J	
8/42	MHU	7308-4J	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 20 頁)

(21)出願番号 特願平4-501258
 (85)(22)出願日 平成3年(1991)11月14日
 (85)翻訳文提出日 平成5年(1993)5月17日
 (86)国際出願番号 PCT/US91/07850
 (87)国際公開番号 WO92/08746
 (87)国際公開日 平成4年(1992)5月29日
 (31)優先権主張番号 614, 307
 (32)優先日 1990年11月15日
 (33)優先権主張国 米国 (US)
 (81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LU, NL, S E), AU, BR, CA, JP, KR

(71)出願人 ミネソタ マイニング アンド マニユファクチャリング カンパニー
 アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セントポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター
 (72)発明者 バブ, ガダム エヌ.
 アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セントポール, ポスト オフィス ボックス 33427
 (74)代理人 弁理士 宇井 正一 (外4名)

(54)【発明の名称】 リビングポリマー由来の高分子モノマー

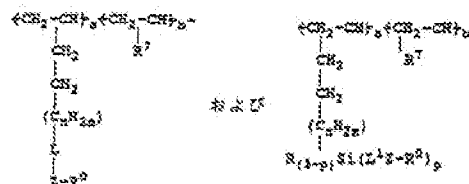
(57)【要約】

新規の高分子モノマー（以降「マクロモノマー」と呼ぶ）はエチニルアレーンおよび共役ジエンモノマーのうちの少なくとも一方の合成生成物を含んで成り、この生成物は少なくとも4個の炭素原子の末端オメガーアルケニル基を有する。この新規マクロモノマーはエチレンとアルファーオレフィンモノマーと共重合して、側鎖側鎖を有するグラフトコポリマーを形成することができる。このグラフトコポリマーは、コーティングおよび成形材料として有用である。マクロモノマーは、化学混合物を分析および調製分離するためのクロマトグラフィー支持体のコーティングとして有用である。

有するアルキル基である。

を含む請求項1に従い記載されたコポリマー

5. 上記コポリマーが式



の少なくともひとつを有し、

式中、 n および p は 59,000 から 10,000,000 の数平均分子量をグラフトコポリマーに供給し、且つ $(n+p)$ の 0.1 から 25 パーセントの値を有する数であり、そして

し、 i' , z , R'' , R , R' , n および p はすでに定義したものである。

請求項1および5に記載のコポリマー、

7. 1-オクタチンおよび1-オクタチルのメチルシリルポリスチレンに由来する単位を含む請求項1、5および6に記載のコポリマー、

8. 熱硬化プラスチック、熱塑性化後硬化樹脂類および熱硬化性コーティングである請求項1および5ないし7に記載のコポリマー、

9. 支持体上に請求項1ないし6に記載のマクロモノマーを有する支持体を含むクロマトグラフィー製品、

10. 上記支持体がビーズ、パブルまたは繊維状であるポリマー、セラミック、またはガラスである請求項9に記載の製品。

ある。

ミルコビッチ (Milovitch) (米国特許明細書第 3,788,116号、3,838,423号、3,842,059号および3,862,267号) はある種類のビニル系ポリスチレンおよびポリブタジエンマクロモノマーの作成法、ならびに他のエチレンのような不飽和モノマーとのコポリマーを形成するためのこれらのマクロモノマーの使用法を示す。

マクロモノマーの製造法に関する発明の中で、ミルコビッチは (米国特許明細書第 3,842,059号、11欄、30行から35欄17行)、アニオン性の陰性重合工程で形成された「リビング」アニオンが終止・脱離と反応し、マクロモノマーを生成であることを開示する。この終止脱離は二重脱離である。ひとつの官能基はリビングアニオンと反応して終止する。もうひとつの官能基は、引き続きのグラフト重合において他のエチレンのような不飽和モノマーと反応できるビニル基である。ミルコビッチは、「ある有害な副反応」の可能性を排し、「キャッピング」脱離をそのような反応を最小にするため使用することを提案するが (米国特許明細書第 3,842,059号、13欄、47行から14欄12行)、彼は終止脱離の幾つかのビニル基がアニオン重合でもできることを認識していない。これらの場合においては、枝分かれ反応が終止反応中に起こり、これは分子岐分を広くし、マクロモノマーの多分散性を増大させ、反応部位の損失を生じる。そのような枝分かれ反応は、ブロン (Bron et al.) (米国特許明細書第 4,857,615号)、シルバー (Silver et al.) (米国特許明細書第 4,857,616号)、およびマーチン (Martin) (米国特許明細書第 4,080,490号、4,148,038号および4,273,896号) に開示されている。ミルコビッチ終止脱離のビニル基 (米国特許明細書第 3,842,059号、12欄、終止脱離 (B), (I) および (J)) は終止中にアニオン重合が可能であり、これはすなわち増大した多分散性を持つ枝分

リビングポリマー由来の高分子モノマー

技術分野

本発明は、エチレンブレンおよび共役ジエンモノマーのうちの少なくとも一方の重合生成物から成り、その生成物は少なくとも4個の炭素原子の末端メタガーアルケニル基を有する新しい種類の高分子モノマー (今後「マクロモノマー」と呼ぶ) を提供する。もうひとつの観点において、新規マクロモノマーはエチレンとアルファ・オレフィンモノマーとを共重合して、末端側鎖を有するグラフトコポリマーを形成することができる。このグラフトコポリマーは、コーティングおよび成形材料として有用である。マクロモノマーは、化学組成物を分析および細分化するためのクロマトグラフィー支持体のコーティングとして有用である。

発明の要旨

近年多くの関心が個々のよく知られたマクロモノマーの合成、特性決定および反応性に関して向けられて来た。マクロモノマーについてのこの関心等はそれらのグラフトコポリマーの製造における中間体としての有用性から生じるものである。これらのコポリマーは、コーティングおよび成形材料の技術において多くの有力な応用を有する。

ある炭素技術のマクロモノマーは、エチレンとポリプロピレンのような飽和アルファ・オレフィンとの共重合が可能である。

ある種類のスチレン、環状スチレン、ブタジエンおよび環状ブタジエンマクロモノマーの様々な製造法は当技術分野において周知で

れマクロモノマーを生成する。

ミルコビッチはマクロモノマーの使用法の発明の中 (米国特許明細書第 3,842,059号、4欄、44行から5欄3行および21欄41行) で、マクロモノマーがフリーラジカル、アニオン性、カチオン性、縮合および配位触媒を使用して重合できることを開示する。彼はさらにZiegler-Natta (ZN) 触媒をC₁からC₁₀アルファ・オレフィンと他のエチレンのような不飽和モノマーとを共重合するために使用できることを開示する (米国特許明細書第 3,832,423号、5欄、58-59行; 米国特許明細書第 3,842,059号、18欄、38-39行および米国特許明細書第 3,862,267号、4欄、43-53行)。しかしミルコビッチはC₁以下のアルファ・オレフィンでのマクロモノマーのZiegler-Natta (ZN) グラフト重合を開示していない。

フリーラジカル条件下での重合では、例えばアクリル酸モノマーのようなコポリマーを形成する従来のミルコビッチのマクロモノマーはZNグラフト共重合には非反応性である。

カチオン性の重合可能なイソブチレン由来マクロモノマーからのグラフトコポリマーは、米国特許明細書第 4,327,801号に記載されている。特許開示の開示のZN重合モノマーは、炭素単位中の4個以下の炭素原子のメレフィンに限定されている。

発明の要約

総的に、本発明は、エチレンブレンおよび共役ジエンモノマーのうちの少なくとも一方の重合生成物から成り、その生成物は少なくとも4個の炭素原子の末端メタガーアルケニル基を有する新しい種類の高分子モノマーを提供する。このマクロモノマーは、アニオン性リビングポリマー技術により合成される。本発明の新規マクロモノマーは、ランダム、ブロックまたはターバーブロックポリマー

本発明のリビングポリマーアニオンは、ミルコビッチらにより記載された方法（米国特許第3,786,116号および3,842,053号）により製造される。本発明のマクロモノマーはミルコビッチらのマクロモノマーとは、活性基を含有するマクロモノマーが28条件下で活性基をメイス基と置換させることにより置換できる点が特徴的に異なる。

アニオン性重合のためのアニオン性重合に際する工程条件

アニオン性重合について使用する温度はモノマーに依存する。一般的に、反応は約-100℃から約+100℃の範囲の温度で行われる。なお、アニオン性重合は、高純度またはリビングアニオンを製造する水や酸類のような物質を排除する厳密な条件下で行われる。この重合はそれゆえに非活性の無水有機溶媒で、窒素、アルゴンまたはヘリウムのような不活性ガスのブランケット下で行われる。無水溶媒は重合剤とモノマーの組合せおよび十分な重合を容易にする。好適な溶媒は炭化水素またはエーテルであり、ヘキサン、ヘプタンのような脂肪族炭化水素およびジメチルエーテルおよびジエチルエーテルのような脂肪族炭化水素；およびテトラヒドロフランのような環状エーテルを含む。

オメガアルケニル末端マクロモノマーの製造

方法1の終止タイプA終止により、リビングポリマーアニオン、 R^0-Z^0 をオメガエチレンの不飽和炭素終止試薬で終止できる。これはカルボニル結合を含有するマクロモノマー（式1において1は0）を産する。

式1

終止タイプBによりリビングポリマーアニオンをエチレンオキシドと（または環状エチレンオキシドと）反応させて β -アルコキシアニオンを生成することができる。このアルコキシアニオンは次

式中 R^0 、 R^1 、 R^2 、 n および z はすでに定義したものであり、 X はハロゲン原子、好ましくは炭素である。

反応例2に示した方法1の終止タイプCにより、リビングポリマーをオメガエチレンの不飽和クロシラン終止試薬で終止してシリル連結基を含有するマクロモノマーを生成することができる。

方法1の終止タイプDにより、リビングポリマーをアルキレンオキシドと反応させて、得られたアルコキシアニオンを、オメガエチレンの不飽和クロシランで終止試薬で終止できる。

Si-C結合の反応性は終止反応の効率を上昇させるので、マクロモノマーは高収量で得られる。シリル終止試薬にはオメガアルケルジ-、およびトリクロシランもあり、これは狭い分子量分布を有する分岐およびスターマクロモノマーの製造を可能とする（以下の反応例2に示すように）。

（以下の反応例2に示すように）。

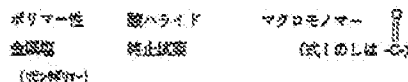
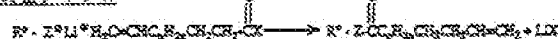
にオメガアルケニルカルボン酸ハライド終止試薬と反応して、オキシカルボニル連結基を含有するマクロモノマーを生成する（式1の1は0）



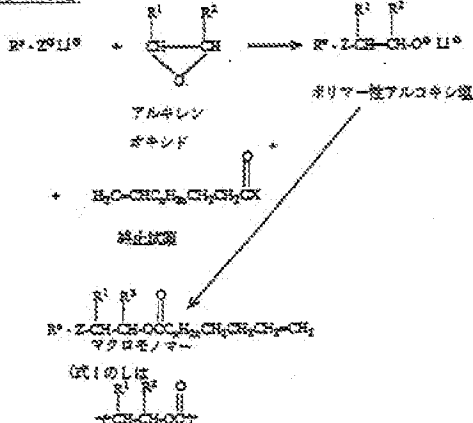
反応例1

方法1

終止タイプA



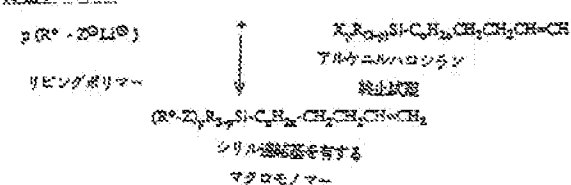
終止タイプB



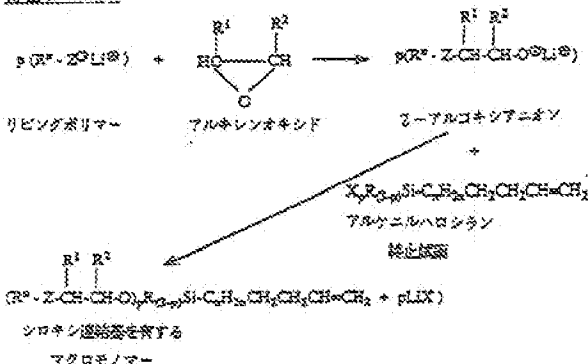
反応例2

方法1

終止タイプC



終止タイプD



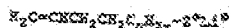
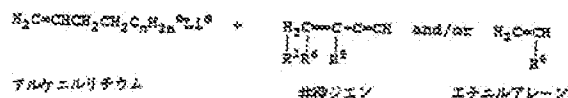
式中 R^0 、 R^1 、 R^2 、 X 、 n および p はすでに定義したものである。

方法2に従って、オメガアルケニルアルカリ金属塩開始剤をアニオン性重合法に使用できる。得られたリビングポリマーにおいては、終止結合はアルケニル基をポリマー鎖に連結する。リビングア

ニオンは次にメタノール、エタノールまたはイソプロパノールのような官能基分野で反応の活性アルコールとの反応で終止されること
ができる。場合および終止反応は以下の反応機構に要約される。

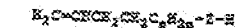
反応機構

方法Ⅱ



リビグポリマー

アルコール



共有結合を有する

マクロモノマー

式中 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , Z および n はすでに定義したものである。

方法Ⅰ、終止タイプAおよびBで使用する終止試薬は、15個までのメチレン基、および好ましくは3メチレン基以上を含有するアルケニルクロリド類から選択されてもよい。アルケニルクロリド類としては、5-ヘキセニルクロリド、6-ヘプテニルクロリド、7-オクタニルクロリド、8-デセニルクロリド、10-ウンデセニルクロリド、13-トリデセニルクロリドおよび17-ヘプタデセニルクロリドがある。より好ましいアルケニルクロリドは5-ヘキセニルクロリドおよび10-ウンデセニルクロリド

である。最も好ましいアルケニルクロリドは、10-デセニルクロリドである。

方法Ⅰ、終止タイプCおよびDで使用する終止試薬は18個までのメチレン基、および好ましくは4メチレン基以上を含有するオメガ-アルケニルハロシラン類から選択されてもよく、これは市販されているか(★)または実施例に開示する方法を使用して作ることもできる(以下に記述)。ω-アルケニルハロシラン類の例示としては、例えば:

3-ブチニルジメチルクロシラン、5-ヘキセニルジメチルクロシラン(★)、7-オクタニルジメチルクロシラン、8-メチル-5-ヘキセニルジメチルクロシラン、11-オクタデセニルジメチルクロシラン、5-ヘキセニルメチルフェニルプロシラン、5-ヘキセニルジフェニルクロシラン、3-ブチニルメチルジメチルクロシラン、7-オクタニルメチルジプロシラン、5-ヘキセニルトリクロシラン(★)、7-オクタニルトリクロシラン(★)がある。

★これらのアルケニルクロシランはペトラーチ システムズ、ブリistol, PA 19007 (Petrarch Systems, Bristol, PA 19007)から入手できる。

非反応性ビニルアルキルハロシラン類を使用する従来のシリル基含有マクロモノマーとは異なり、本発明のシリル基含有マクロモノマーはハロシラン終止試薬のSi-Clの高反応性ゆえに高収量で得られ、すなわち終止反応の効率が上昇する。この上昇した終止効率、ジ-、トリ-クロシラン終止試薬を使用した時、分岐およびスターマクロモノマーの高収量製造を容易にする。

方法Ⅱのそれぞれの開始剤分子はアルケニル基を含有するので、生成するそれぞれのリビグポリマーアニオンは、アルケニル基を

含有する；それゆえに、方法Ⅱのマクロモノマーとは異なり、終止反応の効率および収量はリビグポリマーのマクロモノマーへの転換に影響しない。

マクロモノマーの数平均分子量は、開始剤/モノマー比により決定でき、開始剤の量はモノマーのモル当たり約0.001 から約0.1モルまたはそれ以上で、活性濃度により相対的に異なってもよい。好ましくは、開始剤の濃度はモノマーのモル当たり約0.002 から約0.04モルの活性アルカリ金属となるであろう。小さい開始剤/モノマー比ほど、より高い数平均分子量となる。

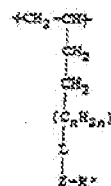
アルファ-オレフィンでのマクロモノマーの28配位グラフト共重合

発明のマクロモノマーは、28配位触媒の存在下でエチレンの不飽和モノマー(好ましくはアルファ-オレフィン)を溶液中に共重合する。マクロモノマーのオメガ-アルケニル基は複数のメチレン間隔を有し、これは活性の終結基(L)が存在する場合に、ビニル基を共重合および立体効果から保護する。この分岐は、1) ビニル基の反応性を増大させ、従ってコポリマー中のマクロモノマーの濃度を増大させる。2) 所望しない分岐反応を減少させる。官能基分野においては、ヘテロ原子-含有(環状、少なくともひとつのSiおよび/またはO原子)マクロモノマー、例えば方法ⅠおよびⅡにより提供される、は28配位触媒の存在下でアルファ-オレフィンと反応できると知られている。

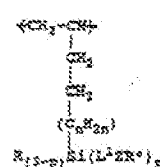
本発明のマクロモノマー-終結グラフトコポリマーは単位:



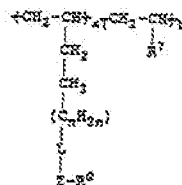
と一様に修飾



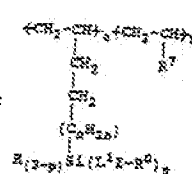
または



および好ましくは一般式:



および



を有するマクロモノマーの単位から成り、

式中 R^1 は水素または1から16個の炭素原子を有するアルキル基であり; L^1 , L^2 , n , p , R^4 , R および Z は上記に定義したものであり;

そして n および p はグラフトコポリマーに50,000から10,000,000の数平均分子量を与え、 $(\text{n}+\text{p})$ の0.1から25重量%、好ましくは $(\text{n}+\text{p})$ の0.1から10重量%を有する数である。

エチレンおよび式 $\text{CH}_2=\text{CH-R}^2$ (式中 R^2 は上記に定義したとおり) のアルファ-オレフィンのうちの少なくとも一方、ならびに本発明のマクロモノマーの共重合は28配位触媒を使用して行うことができる。28配位触媒系はセイモアおよびカーラー (Seymour and Carlar) 同上、第296頁に記載されている。好適な触媒系はジアル

キルアルミニウムクロリド/チタニウムトリクロリドまたは、ジアルキルアルミニウムオキソクロリド/バナジウムオキソトリクロリドである。反応は不揮発溶媒の存在下で、温度約-130℃から約100℃の範囲内で起こる。適切な非還元性溶媒は、ヘキサン、トルエン、ヘキサン、シクロヘキサン、ペンタン、などがある。溶媒の選は一般的に反応物および溶媒の全重量の約10から約30重量%である。

さらに、 $(C_2H_5)_2AlCl$, $AlCl_3$, $SnCl_4$, および BCl_3 のようなルイス酸の約1.5から8モル当量を加え、カルボニル基結合を含有するマクロモノマーに加え、共重合工程の触媒後処理と2次処理の間の触媒的活性反応を制御する機会を製造することができる。2次重合におけるそのような重合体は前処理において触媒であると思われる。

適切なアルファ・オレフィンモノマーは、限定時にはなくエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、などの直鎖状アルファ・オレフィンがある；そして2-メチルブテン、3-メチルヘキセン、3-メチルデセンなどのような分岐アルファ・オレフィンがある。

溶媒問題を考へ、好ましくはビーズ状、パペルまたは繊維状であるポリマー、セラミック、ガラスの本発明のマクロモノマーは、クロマトグラフィー支持体上へのコーティングとして有用であり、ならびにグラフトコポリマーから誘導された（重合により）アルファ・オレフィンの新しい溶媒を製造するための中間体として有用である。使用するモノマーのタイプおよび割合はコモノマーの触媒的性質を決定する。アルファ・オレフィンモノマーのマクロモノマーに対する割合は、77対99.9から25対0.1 重量%の範囲である。このコポリマーは溶剤用プラスチック、熱活性化溶剤用触媒および押し出し成型可能な溶剤用コーティングとして有用である。

一般的に、マクロモノマーがエチレン、プロピレン、ブチレンまたはアミレンで共重合された時、生成したグラフトコポリマーは溶剤用プラスチックである。一般的に、1) C₁-C₁₀アルファ・オレフィンがグラフトコポリマーを作るために使用された時、高熱活性化の圧力感受性触媒が得られる。2) C₁-C₁₀アルファ・オレフィンが使用された時、高熱活性化を化する、圧力感受性触媒または熱活性化溶剤用触媒が得られる。そして3) C₁-C₁₀アルファ・オレフィンがグラフトコポリマーを作るために使用された時、低熱活性化コーティングが得られる。しかしりから40重量%のC₁-C₁₀アルファ・オレフィンモノマーをグラフトコポリマー中に使用して、ポリマーの性質を上記のごとく変更することが可能である。

本発明の目的および利点は、以下の実施例でさらに説明されるが、これらの実施例で述べられたそれらの特定の材料および量は他の条件および詳細と照合に本発明を不当に限定すべきものではない。

実施例

以下の詳細な記述は、アルケニル-末端マクロモノマーの製造法の実施例を含む。1から21のマクロモノマー製造法は以下の記述され、それらの分子重量および多分散性は表1に与えられる。多くの実施例中のすべての部および百分率は特定しない限り重量である。コポリマー中のマクロモノマーの存在はゲル透過クロマトグラフィーによって確認された。

用語の定義

数平均分子量 (M_n) および重量平均分子量 (M_w) はポリマー試料の分子重量分布の経験的記述法としてよく知られている。

多分散性、"PP"として与えられるが、はマクロモノマーの分子重量分布の測定であり、 M_w/M_n として定義される。一般的に本発明の

ポリマーの"PP"は1.05から5、好ましくは1.05から3の範囲である。

前記の各用語は、ポリマー化学および他の技術者に命名法として周知である。これらの用語に関するさらなる由来はポリマー化学の実験的方法 (Experimental Method in Polymer Chemistry)、ウィリーおよびサンズ (Wiley and Sons)、1981年、第3巻、"分子重量平均" (Molecular Weight Averages) と標題を付けられた、第57-61頁に見いだすことができる。

ゲル透過クロマトグラフィー

ポリマー性モノマーの分子重量分布の特性決定は従来のゲル透過クロマトグラフィー (GPC) により行うことができる。

ヒューレット・パッカード モデル1084B (Hewlett-Packard Model 1084B) は、高圧溶液相クロマトグラフであり、10³Å, 10⁴Å, 10⁵Å, 10⁶Å, 500Åおよび150Åのサイズの5つのウルトラ5 μ mカラムをすべての測定用に装備していた。試料をトルエンに溶解し、0.5マイクロメートルのポリテトラフルオロエチレンフィルターを通して、試料を(170 μ mから200 μ m)の管径で注入し、分あたり1mlの流速で40℃に保持したカラムを通して抽出した。未反応溶抽出物はヒューレット・パッカード モデル13377Aであった。このシステムはポリスチレンを標準として使用し計量された。すべての GPC計量はヒューレット・パッカード モデル3388インテグレーターならびにすべての分子重量平均はポリスチレン等価分子量である。分子重量平均および多分散性は経験的に算出された。GPC試験性は"現代のサイズ排除液相クロマトグラフィー" (Modern Size Exclusion Liquid Chromatography)、実験的ゲル透過クロマトグラフィー、ジョン・ウィリーおよびサンズ、1973年にさらに説明されている。

タイプAおよびタイプB終止試薬の合成

1a) 5-ヘキセン酸: 5-オクトラクトン (40g, 0.35モル) を、600-610℃に保持された無分留装置に加えた。オクトンを0.3-0.6g/分の速度で加えた。25gの無水生成物を得た。生成物を乾燥水素ナトリウムおよび酸化ナトリウムの酸と希釈(150ml)に混合し、よく攪拌し、次にトルエンでの抽出を繰り返し、未反応の5-オクトラクトンを蒸留した。水相を5%の水性塩化水素酸で酸化し、薄い黄色油の形成を生じた。この油を蒸留し、トルエン(100ml)と混合し、飽和の水性塩化ナトリウム溶液(50ml)で洗浄した。

有機相を無水硫酸マグネシウム上で乾燥し溶媒を除去した。蒸留で57-59℃/0.15mmで蒸留する生成物を22%の収率で得、スペクトル分析で5-ヘキセン酸であることを確認した。

1b) 5-ヘキサノイルクロリド: 高圧溶液相に固定された100mlの3-重ガラスコ、(窒素入出口チューブ、および窒素保持栓がつけられている) に5-ヘキサノイルクロリドを付加した。チオニルクロリド(12g, 100mmol)を30分にわたって滴下した。反応温度を25℃に水浴槽の手動により維持した。チオニルクロリドの添加後、室温で30分間、攪拌した。反応を次にガスの発生がおさまるまで75℃に加熱して、室温に冷却し、そして窒素雰囲気下で12時間、攪拌した。暗く黄色い溶液を蒸留して蒸留している85%収量の生成物を得た。スペクトル分析で所望の5-ヘキサノイルクロリドであることを確認した。

タイプCおよびタイプD終止試薬の合成

2a) 5-ヘキサノイルジメチルクロロシラン: すべてのガラス容器およびシリンジを115℃で一晩乾燥した。1, 5-ヘキサジエンおよびジメチルクロロシランを使用前に蒸留下で蒸留した。高圧溶液相(3つ重ガラスコ、隔壁(septum)、窒素保持栓、パラフィン油

バブラー(bubbler)に繋がれた窒素入口がついている)に5-ヘキサジエン(8.2g, 100mmol)およびジメチルクロロシラン(4.7g, 50mmol)を付加した。白金触媒溶液(キシレン中 3.54Pt) (100ppm)を反応混合物に加え、50℃に加熱し、シリンジを隔壁に交換した。混合物を数時間加熱した。反応温度は赤外線分光分析法により追跡した。反応の終わりに、50℃/0.23mmで蒸留する所望の生成物を55%の収量で得た。

2b) 7-オクタニルジメチルクロロシラン: 手順は上記に記載されたものと同様である。18.5g (100mmol) の 1, 7-オクタジエン、および100ppmの白金触媒溶液(キシレン中 3.54Pt)を真空中で蒸留した。反応温度で 8.3g (85mmol) のジメチルクロロシランを滴下した。混合物をさらに数時間加熱した。完了、すなわち反応を赤外線分光分析法で追跡した。反応を遂げて蒸発器温度を調整した。混合物を真空蒸留し、48-50℃/0.18mmで蒸留する生成物を56%の収量で得、無水状態を保存し、内部オレフィンへの酸化を避けた。

2c) 5-ヘキサニルメチルクロロシラン: 手順は上記5-ヘキサニルジメチルクロロシランについて記載されたものと同様である。8.4g (100mmol) の 1, 5-ヘキサジエンを白金触媒(100ppm)とともに蒸留した。混合物に 5.7g (50mmol) のメチルクロロシランを30分間わたって滴下した。反応の完了は赤外線分光分析法で追跡した。55℃/0.22mmで蒸留する生成物を68%の収量で得た。

2d) 7-オクタニルメチルクロロシラン: 手順は上記5-ヘキサニルメチルクロロシランについて記載されたものと同様である。50℃/0.1mmで蒸留する生成物を48%の収量で得た。

2e) 5-ヘキサニルトリクロロシラン: 手順は上記5-ヘキサニルジクロロシランについて記載されたものと同様である。35-38℃

/0.5mmで蒸留する生成物を37%の収量で得た。



2f) 7-オクタニルトリクロロシラン: 手順は上記5-ヘキサニルジクロロシランについて記載されたものと同様である。45-48℃/0.15mmで蒸留する生成物を39%の収量で得た。

アルケニル触媒の合成

3a) ビス(3-ブテニル)水銀の調製: 3-ブテニルマグネシウムブロミドの溶液(127ミリモルの1-ブプロモ-3-ブテン25g、および 208ミリモルのマグネシウム 5g を40mlのテトラヒドロフラン溶液中から調製)に、テトラヒドロフラン中の93ミリモル酸化水銀 25.2gの溶液を50℃で攪拌しながら滴下した。60℃で2時間攪拌した後、反応混合物を9-5℃の水で加水分解した。有機物を水相から分離した；生成物を蒸留してビスブテニル水銀を60%の収量で得た。所望の生成物の収量はガスクロマトグラフィー (GC) および ¹³C-NMRで確認した。

3b) 3-ブテニルリチウムの調製: 3-ブテニルリチウムは、1.5gのリチウム (3.23mmol) を50ミリモルのビス-3-ブテニル水銀を含む 100mlのヘキサン中に分散して調製した。反応を60℃で監視した。経過により、80℃での測定により指示されるように大量の3-ブテニルリチウムを得た。

3c) ビス(4-ペンテニル)水銀の調製: 4-ペンテニルマグネシウムブロミドの溶液(109ミリモルの1-ブプロモ-4-ペンテン25g、および 228ミリモルのマグネシウム 5g を40mlのテトラヒドロフランから調製)に、50mlのテトラヒドロフラン中の93ミリモル酸化水銀 25.2gの溶液を50℃で攪拌しながら滴下した。60℃で2時間攪拌した後、反応混合物を9-5℃の水で加水分解した。有機物を水相から分離した；生成物を蒸留して3-ブテニル水銀を67%の収

量で得た。化合物の同定はガスクロマトグラフィー (GC) および ¹H-NMRで確認した。

3d) 4-ペンテニルリチウムの調製: 4-ペンテニルリチウムを50ミリモルのビス-(4-ペンテニル)水銀を含む 100mlのヘキサン中の 1.5gのリチウム分級物(3.23mmol)を反応させて調製した。反応をガスクロマトグラフィーで監視した。経過により、80℃での測定により指示されるように大量の4-ペンテニルリチウムを得た。

置換スチレンモノマーの調製

4a) 4-(トリメチルシリル)スチレン:

乾燥テトラヒドロフラン(THF)(40ml)中のトリメチルクロロシラン溶液(7.82g, 72.4ミリモル)を30分間わたって、(4-ビニルフェニル)マグネシウムクロリド溶液(100mlの THF中の72.4ミリモルの4-ビニルフェニルクロリド10g、および 100ミリモルのマグネシウム2.43gから調製された)に滴下した。添加中、温度を10℃に維持した。反応混合物を真空中で、真空雰囲気下で20時間攪拌した。蒸気物を45-48℃/0.3mmでの蒸留装置により45%の収量で得た。

4b) 3-ブテニルジメチルクロロシラン: 100mlのn-ヘキサン中のイソプロパノール(12.04g, 200ミリモル)およびトリエチルアミン(23.3g, 200ミリモル)をゆっくりと 100mlのn-ヘキサン中のジメチルクロロシラン(25.75g, 200ミリモル)の溶液に、0℃で90分間わたって、真空雰囲気下に添加した。混合物を室温で6時間攪拌した後、白色固体を濾過しn-ヘキサンで洗浄した。混合した溶液を部分的に(fractionally)に蒸留して、25℃/10mmで蒸留する所望の生成物を34%の収量で得た。

4c) (4-ビニルフェニル)ジメチル-2-ブプロモキシラン: 乾燥THF(50ml)中のイソプロポキシジメチルクロロシラン(15.3g,

100ミリモル)を(4-ビニルフェニル)マグネシウムクロリドの溶液(100mlの乾燥THF中の4-ビニルフェニルクロリド(12.85g, 100ミリモル)とマグネシウム(3.0g, 135ミリモル)から調製)に、1時間わたって滴下した。添加中、温度を10℃に維持した。反応混合物を室温で18時間わたって攪拌した。45-48℃/0.2mmで蒸留する所望の生成物を45%の収量で得た。

4d) 4-(N-(トリメチルシリル)アミノ)スチレン: 4-アミノスチレン(11.8g, 93ミリモル)およびヘキサメチルジシラザン(32g, 200ミリモル)を125℃で3時間加熱した。未反応のヘキサメチルジシラザンを真空中で除去した。51-54℃/0.18mmで蒸留する所望の生成物を25%の収量で得た。その組成を分光分析で確認した。

4e) 4-(N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノ)スチレン: THFのエチルマグネシウムブロミド溶液(0.5M, 150ml)中に、4-(N-(トリメチルシリル)アミノ)スチレン(8.4g, 44ミリモル)を攪拌しながら加えた。混合物を40℃で16時間攪拌した。生成した溶液にトリメチルシリルクロリド(18g, 120ミリモル)を加え、そして混合物を室温で5時間攪拌した。部分的蒸留により、45-48℃/0.22mmで生成物を55%収量で単離した。生成物は分光分析で所望の化合物であると確認された。

4f) 4-(2-(tert-ブチルジメチルシリル)オキシエチル)スチレン: 4-ビニルフェニルエタノール(15g, 101ミリモル)をわずかに過剰のtert-ブチルジメチルシリルクロリド(18g, 120ミリモル)と DMF中のイミダゾールの存在下で30℃にて5時間反応させた。次に水を加えて、混合物をクロロホルムで抽出した。クロロホルム相を H₂O 上で洗滌し、溶媒を蒸留により除去した。粗生成物の部分蒸留により、55℃/0.15mmで蒸留する65%の収量で得た。

を単離し、分光分析で所望の化合物であると確認した。

実験例1

実験1によるマクロモノマーの合成

反モノマー単位(“反モノ単位”)、終止の化学タイプ(“終止”)、分子重(千に切り上げ)および多分散性(“多分散性”)の諸量を表1に与える。

マクロモノマー1 (比較例)

約13,000の数平均分子重を有するアクリル酸-末端ポリスチレンポリマー性モノマーを調製した。5リットルの、4つ窓フラスコ(照度計、磁気的攪拌器、冷却、ディーン-スタークトラップ(Dean-Stark trap)、および凝縮器を取り付けている)に1250gの試験級トルエンを付与し、そこでゆるやかなアルゴンガスで置換した。少量部(150g)のトルエンをトラップを通じて除去し、系から水を除去し、残るトルエンは約1050gであった。

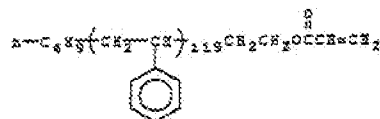
スチレンモノマーを初めてアルゴン下で200メッシュのシリカゲルに濾して精製し、次にこのスチレンモノマー104gを反応フラスコにシリンジで凝縮器を通して導入し、トルエン中に10重量%のスチレンモノマー溶液を作った。この溶液を50℃に維持した。ヘキサン中の1.4M n-ブチルリチウム溶液をモノマー溶液に5から10滴、強い黄色となるまで滴下して加え、これは反応が不純物を有して完了したことを示す。6.15mlの溶液を急激に加え、発熱反応を引き起こした。フラスコの内容物を50℃に維持した。

モノマーの濃度割合をガスクロマトグラフィーで追跡した。反応は本質的に1時間以内で完了した。反応をさらに2時間行い、モノマーのポリマーへの完全な低減を確認した。内容物を35℃に冷却した。エチレンオキシドガスを反応混合物上に導入し、ポリスチルリチウムが有するオレンジ色が完全に消えるまで、溶液を15分間

急激に攪拌した。反応を新しく調製した50mlのアクリロイルクロリドで急冷した。反応混合物を室温でさらに2時間攪拌した。

生成したマクロモノマー溶液は容量が約1/3に減少し、大過剰のイソプロパノールへ滴下して加えられた。沈降したポリマーを大きな磁気漏斗で回収して、凝縮条件下で一晩乾燥し、さらに65℃で24時間、揮発空真空中で乾燥し、最終的に真空中で完全乾燥した。

ゲル透過クロマトグラフィーにより、数平均分子重(\bar{M}_n)が12,553、重量平均分子重(\bar{M}_w)が13,750であり、ならびに多分散性(ps)は1.1、精造は:



であることが判明した。

マクロモノマー2、タイプB終止

約10,000の数平均分子重を有する5-ヘキセノエート-末端ポリスチレンポリマー性モノマーを調製し、これは概してマクロモノマー1の調製に関する上記手順に従った。しかしこのモノマーの調製においては、15g(144ミリモル)のスチレンを150gのトルエンを含むフラスコに加え、10重量%の溶液を生じた。溶液を約50℃に加熱し、ヘキサン中の1.4Mのn-ブチルリチウムを強い黄色になるまで滴下して、次にさらに1.7mlのn-ブチルリチウムヘキサン溶液を急激に加えた。反応混合物は反応を通じて50℃に維持された。約3時間後、溶液を35℃に冷却し、エチレンオキシドガスを反応混合物上に導入し、ポリスチルリチウムのオレンジ色が完全に消えるまで、溶液を15分間急激に攪拌した。反応を0.559ml(4.494ミリ

モル)の5-ヘキセノイルクロリドで急冷した。マクロモノマーポリマー溶液は容量が減少し、上記のごとくポリマーを沈降させ、乾燥した。

ゲル透過クロマトグラフィーにより、数平均分子重が9,954、重量平均分子重が10,581であり、ならびに多分散性は1.06、精造は:



であることが判明した。

このマクロモノマー(3g)および0.02gのジグミルヘルオキシド209mlのトルエンに溶解し、そして100gの150から300Åの多孔性を有するクロマトグラフィーシリカ(アルドリッチ化学社から入手)をこの溶液に加えた。溶液を約1時間乾燥し、蒸発し、処理したビーズは150℃に3時間加熱され、ビーズ上に分光分析で確認されるようにマクロモノマーの置換を行った。処理したビーズは、クンパグ管および高沸点有機化合物用のクロマトグラフィーカラムとして有用であることが分かった。

マクロモノマー3a、タイプB終止

約5,000の数平均分子重を有する10-ウンデセノエート-末端ポリスチレンポリマー性モノマーをマクロモノマー1の調製に関する上記手順に従って調製した。スチレンモノマー(30g、238ミリモル)を375gのトルエンに加え、7重量%の溶液を生じた。ヘキサン中の1.4Mのn-ブチルリチウムをモノマー溶液に加え、マクロモノマー1について記載したように反応を進めた。反応を3.6gの3倍モル過剰の10-ウンデセノイルクロリドで冷却した。生成したマクロモノマーの分析液は以下のごとくである: $\bar{M}_n=4760$, $\bar{M}_w=5684$, および $ps=1.2$ 。

マクロモノマー3b、タイプB終止

約10,000の数平均分子重を有する10-ウンデセノエート-末端ポリスチレンポリマー性モノマーを調製した。リチウム開始剤、スチレンモノマー、および末端キャッピング試薬の量を、3aのマクロモノマーの分子重の約2倍のポリマー性マクロモノマーを調製するために、すなわち10,000となるように選択した以外、手順はマクロモノマー1を調製するために使用したものと同じであった。得られたマクロモノマーをゲル透過クロマトグラフィーで分析し、以下の値を与えた: $\bar{M}_n=10,054$, $\bar{M}_w=13,279$, および多分散性は1.32。

マクロモノマー3c、タイプB終止

約13,000の数平均分子重を有する10-ウンデセノエート-末端ポリスチレンポリマー性モノマーを調製した。リチウム開始剤、スチレンモノマー、および末端キャッピング試薬の量を、約13,000の分子重のポリマー性モノマーを調製するために選択した以外、手順はマクロモノマー3aを調製するために使用したものと同じであった。得られたマクロモノマーをゲル透過クロマトグラフィーで分析し、以下の値を与えた: $\bar{M}_n=13,055$, $\bar{M}_w=14,564$, および多分散性は1.11。

マクロモノマー3d、タイプB終止

約18,000の数平均分子重を有する10-ウンデセノエート-末端ポリスチレンポリマー性モノマーを調製した。リチウム開始剤、スチレンモノマー、および末端キャッピング試薬の量を、約18,000の分子重のポリマー性モノマーを調製するために選択した以外、手順はマクロモノマー3aを調製するために使用したものと同じであった。得られたマクロモノマーをゲル透過クロマトグラフィーで分析し、以下の値を与えた: $\bar{M}_n=18,066$, $\bar{M}_w=20,254$, および多分散性は1.12。

マクロモノマー-4、タイプを停止

約10,000の数平均分子量を有する10-ウンデセノエート-末端ポリイソブレンマクロモノマーを調製した。リチウム開始剤、イソブレンモノマー、および末端キャッピング試薬の量を、約10,000の分子量のマクロモノマーを製造するために選択した以外、手順はマクロモノマー-1を調製するために使用したものと同じであった。得られたマクロモノマーをゲル透過クロマトグラフィーで分析し、以下の値を与えた： $\bar{M}_n=9,750$ 、 $\bar{M}_w=12,020$ 、および多分散性は1.24。このマクロモノマー（3g）および0.3gのジギニルペルオキド試薬を200mlのトルエンに溶解し、そして100mlの2-propanolに添加し、150℃で3時間加熱することにより硬化させた。これらのビーズは、タンパク質分離用クロマトグラフィー支持体として使用された。

マクロモノマー-5

約10,000の数平均分子量を有する10-ウンデセノエート-末端ポリミルセンマクロモノマーを調製した。リチウム開始剤、ミルセンモノマー、および末端キャッピング試薬の量を、約10,000の分子量のマクロモノマーを製造するために選択した以外、手順はマクロモノマー-3を調製するために使用したものと同じであった。得られたマクロモノマーをゲル透過クロマトグラフィーで分析し、以下の値を与えた： $\bar{M}_n=9,660$ 、 $\bar{M}_w=13,300$ 、および多分散性は1.35。

実施例2

方法1、停止タイプによるマクロモノマーの合成

マクロモノマー-6

約2,000の数平均分子量を有する5-ヘキサニルジメチルシリル-末端ポリスチレンポリマー-性モノマーを調製した。オープンで乾燥した5mlの、2-プロパノール（脱気乾燥剤、乾燥器および脱色

した。結果を表1に示す。

マクロモノマー-7（ランダムコポリマー）

8,000の数平均分子量を有する7-オクタニルジメチルシリル-末端ポリ（50-スチレン-50-イソブレン）マクロモノマーを、所望の分子が得られるようにリチウム開始剤およびモノマーのステレンおよびイソブレンモノマー（モノマー）を選択すること以外、マクロモノマー-6と同じように調製した。ランダムコポリマーを有するマクロモノマーをゲル透過クロマトグラフィーで分析した。結果を表1に示す。

マクロモノマー-8（ブロックコポリマー）

8,000の数平均分子量を有する7-オクタニルジメチルシリル-末端ポリ（50-スチレン-50-イソブレン）マクロモノマーを調製した。スチレン、5g（48.6ml）を無水条件下で、反応フラスコ中の100gトルエンに加えて、溶液中に6重量%のモノマー溶液を作った。ヘキサン中の1.4M n-ブチルリチウム溶液を約5から10滴モノマー溶液に加え、不純物を除去し、次に0.58mlのn-ブチルリチウム溶液を溶液に加え、発熱反応を引き起こした。反応を反応中50℃に維持した。スチレンモノマーを消費した時、溶液温度に冷却した。第二モノマーのイソブレン（5g）を連続添加した。反応を3-倍モノマーの7-オクタニルジメチルクロロシラン（0.5g）で急冷した。反応はさらに18時間加熱して、定量的な終止を確立した。溶液は容量が減少し、上記のようにメタノールに加えられ、マクロモノマーが沈殿し、これを回収し乾燥した。分子重量データを表1に挙げる。

マクロモノマー-10

約11,000の数平均分子量を有する7-オクタニルジメチルシリル-末端ポリ（1-ブチルスチレン）マクロモノマーを調製した。

取り付けている）に乾燥アルゴンをバージし200gのトルエン（溶液の5重量%）中の10gスチレンを付加した。この溶液を約60℃に加熱し、ヘキサン中の1.4M n-ブチルリチウム溶液2.8mlを濃い黄色となるまで滴下して加え、次にさらにヘキサン中のn-ブチルリチウム3.3mlを急冷に加えた。反応混合物は反応を通じて約60℃に維持された。反応の進行をガスクロマトグラフィーで監視した。反応は本質的に2時間行った。反応混合物を35℃に冷却し、2.3gの3-倍モノマーの5-ヘキサニルジメチルクロロシランを加え急冷した。溶液は容量が減少し、マクロモノマーを沈殿させ、マクロモノマー-1に乾燥されたように乾燥した。ゲル透過クロマトグラフィーにより、数平均分子量（ \bar{M}_n ）が2,100、重量平均分子量（ \bar{M}_w ）が2,245、および多分散性が1.07であることが判明した。このモノマーで調製したクロマトグラフィービーズをタンパク質の分離に有用であった。

マクロモノマー-6から6-4

約4,000、8,000、および14,000の数平均分子量を有する5-ヘキサニルジメチルシリル-末端ポリスチレンポリマー-性モノマーを、リチウム開始剤およびスチレンモノマーの量を上記モノマー-性モノマーを調製するように選択する以外、手順はマクロモノマー-6を調製するために使用したものに準じて調製した。結果を表1に示す。

マクロモノマー-7および7-8

8,000、および11,000の数平均分子量を有する7-オクタニルジメチルシリル-末端ポリスチレンポリマー-性モノマーを調製した。リチウム開始剤およびスチレンモノマーの量を上記分子量を有するように選択した以外、マクロモノマー-6を調製する手順と同じであった。調製したモノマーをゲル透過クロマトグラフィーで分析

した。結果を表1に示す。

マクロモノマー-11

約10,000の数平均分子量を有する7-オクタニルジメチルシリル-末端ポリビニルトルエンマクロモノマーを、マクロモノマー-10に説明した手順に従って調製した。反応フラスコへの付加は、178gトルエン、10g（135ml）ビニルトルエンおよび1.14mlの1.4M n-ブチルリチウム-ヘキサン溶液であり、0.38gの7-オクタニルジメチルクロロシランを使用してリビングポリマーを終止し、マクロモノマーを形成した。マクロモノマー-分析は、以下の通り： $\bar{M}_n=9,521$ 、 $\bar{M}_w=12,540$ 、および多分散性は1.32。

マクロモノマー-12、13、14および15

調製の7-オクタニルジメチルシリル-末端マクロモノマーを、以下の一般的な手順により調製した：100mlの3-倍フラスコに50mlのトルエンおよび5gの官能性乾燥スチレンを付加した。内容物を70℃に維持した。n-ブチルリチウム（1.4Mを1.2%）を溶液に加えて、表1に示される分子量を有するマクロモノマーを生じた。反応混合物を7-オクタニルジメチルクロロシランで終止した。反応混合物

をゆっくりと35℃に上げて、その温度を2時間以上維持した。このマクロモノマーを大過剰のメタノール添加後に沈降により回収した。それらをトルエンに再溶解して、メタノール中で沈降させ、不溶性条件下で乾燥した。NMR分析では、すべての場合について、60モルパーセントのカップリングを示した。これらのマクロモノマーの分子量は表1に挙げられる。

マクロモノマー-18

各試料の数平均分子量が約5,000、およびポリマー性モノマーの数平均分子量が約15,000を有する5-ヘキサニルメチルシリル-末端二-端ポリスチレンマクロモノマーを調製した。オープンで乾燥した5.0gの、2つ箇プラスチック（乾燥後、乾燥器および密閉を繰り返している）に乾燥アルゴンとベンジルトルエン（200g）中の過剰ステレン（10g）を付与した。1.4mlの1.4Mのn-ブチルリチウム溶液を導入し反応を3時間続行した。反応の進行を反応混合物のGC分析で監視した。その後、終止試薬である5-ヘキサニルメチルジクロロシラン（0.172g、0.997ミリモル）を導入し、反応混合物を35℃で一晩撹拌した。生じたマクロモノマー溶液をメタノール中に徐々に沈降して沈降させた。マクロモノマーはさらにマクロモノマー-1の数値について与えられた手順に従い精製された。ゲル透過クロマトグラフィーにより、数平均分子量（ \bar{M}_n ）が3,584、重量平均分子量（ \bar{M}_w ）が12,060であることが判明し、多分散性は1.26であった。

マクロモノマー-17

各試料の数平均分子量が約5,000、およびポリマー性モノマーの数平均分子量が約10,000を有する7-オクタニルメチルシリル-末端二-端ポリスチレンマクロモノマーを、リチウム開始剤および終止剤を所望の分子量を与えるように調整する以外はマクロモノマー-18

について精製された手順により調製した。マクロモノマーは上記の手順で精製した。ゲル透過クロマトグラフィーにより、数平均分子量（ \bar{M}_n ）が10,375、重量平均分子量（ \bar{M}_w ）が13,455であることが判明し、多分散性は1.29であった。

マクロモノマー-18および19

5-ヘキサニルシリル-末端および7-オクタニルシリル-末端三-端（three-armed）ポリスチレンマクロモノマーを、マクロモノマー-18について精製された手順により調製した。この合成においては、各試料の分子量は約5,000、約15,000のポリマー全分子量が所望された。これらの合成に使用した終止試薬は、5-ヘキサニルトリクロロシランおよび7-オクタニルトリクロロシランであった。ブチルリチウムの濃度に関しては1/3モルの終止試薬を加えた。ゲル透過クロマトグラフィーにより、二-端および三-端マクロモノマー混合物が判明した（表1参照）。

実施例3

方法3によるマクロモノマーの合成

マクロモノマー-20

約12,000の数平均分子量を有する3-ブチニル-末端ポリスチレンマクロモノマーを調製した。ステレン（15g、144ミリモル）を無水条件下で、反応プラスチック中の200gのシクロヘキサニルに加えて、撹拌中に7.5重量%のモノマー溶液を作った。ヘキサニル中の3-ブチニルリチウム溶液（0.07モル）を5から10滴、モノマー溶液に加え、不純物を除去し、次に19.7mlの3-ブチニルリチウム溶液を0-5℃で徐々に加えた。反応温度をゆっくりと60℃まで上げて、反応工程を遂げてこの温度を維持した。リビングポリスチレンリチウムニオン形成は、3-ブチニルリチウムよりもこの段階の方が速かった。反応の進行をガスクロマトグラフィーで監視した。ステレン

モノマーの消費は約3時間以内に完了した。反応はさらに18時間続行した。反応を過剰のメタノールで終止した。溶液濃度が減少し、上記のようにメタノールに沈降され、マクロモノマーが沈降し、これを回収し乾燥した。分析の結果は以下の通り： $\bar{M}_n = 11,570$ 、 $\bar{M}_w = 14,576$ 。および多分散性は1.25。最終的分析で確認物が $R_2C=CHCH_2CH_2-2-H$ であることを確認した。

マクロモノマー-20b

約22,000の数平均分子量を有する3-ブチニル-末端ポリスチレンマクロモノマーを上記マクロモノマー-20aに記載された手順に従い調製した。ステレンモノマー（15g、144ミリモル）を200gのシクロヘキサニルに加えて、7.5重量%のモノマー溶液を作った。ヘキサニル（9.7ml）中の0.07モルの3-ブチニルリチウム溶液を、モノマー溶液に加え、マクロモノマー-20aについて記載されたように進行させた。反応を過剰のメタノール添加により終止し、マクロモノマーが沈降し、上記のように精製した。NMRの末端基分析では $\bar{M}_n = 22,000$ であることを示した。

マクロモノマー-21

約11,000の数平均分子量を有する4-ペンチニルリチウム-末端ポリスチレンマクロモノマーを調製した。手順はマクロモノマー-20bの約半分の分子量のポリマー性モノマーを与えるようにリチウム開始剤およびステレンモノマーを調整する以外はマクロモノマー-20aを調製するに使用した手順と類似であった。生じたマクロモノマーを、ゲル透過クロマトグラフィーにより分析して以下の結果を与えた： $\bar{M}_n = 11,345$ 、 $\bar{M}_w = 14,754$ および多分散性は1.30。

表1

番号	試料名	成分	分子量 (\bar{M}_n)	多分散性 (\bar{M}_w/\bar{M}_n)
1	ステレン	アクリレート	13,000	1.10
2	ステレン	5-ヘキサニル	11,000	1.06
3a	ステレン	10-ウンデセノイル	5,000	1.26
3b	ステレン	10-ウンデセノイル	13,000	1.32
3c	ステレン	10-ウンデセノイル	15,000	1.11
3d	ステレン	10-ウンデセノイル	20,000	1.12
4	イソブレン	10-ウンデセノイル	10,000	1.24
5	ミルセン	10-ウンデセノイル	10,000	1.35
6a	ステレン	5-ヘキサニルジメチルシリル	2,000	1.07
6b	ステレン	5-ヘキサニルジメチルシリル	5,000	1.24
6c	ステレン	5-ヘキサニルジメチルシリル	10,000	1.26
6d	ステレン	5-ヘキサニルジメチルシリル	12,000	1.32
7a	ステレン	7-オクタニルジメチルシリル	10,000	1.16
7b	ステレン	7-オクタニルジメチルシリル	15,000	1.42
8	ステレン-3-ブチニル	7-オクタニルジメチルシリル	10,000	1.22
9	ステレン-3-ブチニル	7-オクタニルジメチルシリル	10,000	1.31
10	tert. ブチルステレン	7-オクタニルジメチルシリル	12,555	1.18
11	ビニルトルエン	7-オクタニルジメチルシリル	13,000	1.32

実施例	反応単位	試料 (重量)		分子重 (数)	多分散性 (PDI)
		主	副		
12	(4-ビニルフェニル)ジメチルプロピルシリラン	7-オクタニルジメチル		5,000	2.23
13	(4-(tert-ブチル)ヘキシルシラン)ジメチルシリランエチルスチレン	7-オクタニルジメチル		6,000	2.57
14	4-(N,N-ビス-(トリメチルシリル)アミノ)スチレン	7-オクタニルジメチル		9,000	3.18
15	4-(トリメチルシリル)ポリスチレン	7-オクタニルジメチル		12,000	1.32
16	スチレンシリル	5-ヘキセニルメチル		10,000	1.26
17	スチレンシリル	7-オクタニルメチル		10,000	1.29
18	スチレン	5-ヘキセニルシリル		15,000	1.56
19	スチレン	7-オクタニルシリル		15,000	1.48
20a	スチレン	3-ブテナニル		15,000	1.25
21	スチレン	4-ペンテナニル		15,000	1.30

実施例3

エチレンおよびアルファ-オレフィンと方法1、

タイプBのマクロモノマーとのグラフト共重合

8a) エチレンと(ポリスチリル)エチル 10-ウンデセノエート (マクロモノマー3a) の共重合

この実施例ではポリエチレン骨格およびポリスチレン側鎖を有するグラフトコポリマーの製造法を説明する。(ポリスチリル)エチ

ル 10-ウンデセノエート(2.5g) マクロモノマー3aを20gの乾燥トルエンに2-管の100ml丸底フラスコ(これにはアルゴン入口、およびゴム製の調整が付いている)で溶解した。トルエン中の1.0mlのジエチルアルミニウムクロリド(1.8M)をマクロモノマーに加えて、マクロモノマーと2N硫酸の第II金属部分とから成る配位体を形成した。この配位体を、調整およびアルゴン出入口が付いた調整反応器に移した。反応器に240gの乾燥トルエン、トルエン中の1.0ml (1.8M)のジエチルアルミニウムクロリド、および0.1gの AlEtCl_2 (アルミニウム無活性還元タングステントリタロキド、ウエストポート、CNのスクラップ化学社から提供されている)(Stauffer Chemical Co., Inc., Westport, CN)を付与した。2N硫酸中のAl対Tiのモル比は、5.5対1であった。反応器を4.5gのエチレンガスで加圧した。共重合は放熱反応であり、反応の温度を50℃に上昇させた。2時間の反応の後、反応混合物をメタノールで不溶性化した。粗末化したコポリマーをトルエンで洗浄して未反応のマクロモノマーを除去した。洗浄物が無いことからポリオレフィンコポリマー中のマクロモノマーが組み入れられたことを示した。このコポリマーをメタノールで数回洗浄した。コポリマーを抗酸化剤である Irganox 1010 (チバガイギーから市販されている)(3.25重量%)で安定化させ、60-70℃の真空オーブン中で乾燥し一定重量にした。約42gのコポリマーが回収された。ポリマーの溶液から調整されたコーティングは完全に耐摩耗性であった。

8b) エチレンと(ポリスチリル)エチル 10-ウンデセノエート (マクロモノマー3a) との共重合

無酸素系をバタジウムオキソトリクロリドおよびジエチルアルミニウムオキソクロリド(そのV対Alの比は5.5対1)に変更する以外は実施例8aの手順を繰り返した。

8c) エチレンと(ポリイソブレン)エチル 10-ウンデセノエート (マクロモノマー3a) との共重合

コポリマーを調整するためにイソブレンマクロモノマー(マクロモノマー3a)を使用する以外は、実施例8aの手順を繰り返した。供給中のエチレン対マクロモノマーの重量比は85対5であった。

8d) プロピレンと(ポリスチリル)エチル 10-ウンデセノエート (マクロモノマー3a) との共重合

コポリマーを調整するために95gのプロピレンおよび5gのマクロモノマーを使用する以外は、実施例8aの手順を繰り返した。

8e) 1-ヘキセンと(ポリスチリル)エチル 10-ウンデセノエート (マクロモノマー3a) との共重合

5gの(ポリスチリル)エチル 10-ウンデセノエート(マクロモノマー3a)を20gのトルエンに2-管フラスコ(アルゴン出入口およびゴム調整器が付いている)中で溶解した。10ml(1.8M)のジエチルアルミニウムクロリドをマクロモノマーに加えて、マクロモノマーと2N硫酸の第II金属部分とから成る配位体を形成した。乾燥ケトル (bottle: 調整器、アルゴン出入口が調整されている) 中に95gの1-ヘキセンモノマーおよび480gの乾燥トルエンを付与した。マクロモノマー溶液をアルゴン下でケトルにカニューレ注入した。割合は1.0mlの1.8Mジエチルアルミニウムクロリドおよび0.1gの AlEtCl_2 から成る2N硫酸により開始した。反応中のAl対Tiのモル比は、5:1であった。割合はわずかな発熱を伴って進行した。3時間後、メタノールを加えて、反応を不溶性化した。メタノールをデカントしてコポリマーから除去し、それから、粘着性のある無色のコポリマーをさらに過剰のメタノールで洗浄し、残存する酸を除去した。コポリマーを0.25%のIrganox 1010で安定化し、60-70℃で真空乾燥し一定重量にした。コポリマーの収量は68g (56%収率)であった。

粘着性のコポリマーは、示差スキャンニング熱法(differential scanning calorimetric: DSC)によりポリ(1-ヘキセン)からの-42℃の T_g 、ポリスチレンからの85℃を有した。図2はコポリマー中のポリスチリルグラフト化した基のため、相転移温度 T_g を渡す。

8f) 1-オクタセンと(ポリスチリル)エチル 10-ウンデセノエート (マクロモノマー3a) との共重合

エチレン対マクロモノマーの重量比が90対10である以外は実施例8aを繰り返した。AlとTiとの間の比は7対1であった。コポリマーの収量は57%であった。

実施例4

エチレンおよびアルファ-オレフィンと方法1、タイプC、非マクロモノマーとのグラフト共重合

8a) エチレンと5-ヘキセニルジメチルシリルポリスチレン(マクロモノマー3a) の共重合

5-ヘキセニルジメチルシリルポリスチレン(2.5g)を10gの乾燥トルエンに、乾燥反応器(調整器および調整器を有する)中で溶解した。反応器に240gの乾燥トルエン、0.12gの AlEtCl_2 および1.0mlの1.8Mのジメチルアルミニウムクロリドを付与した。2N硫酸中のAl対Tiのモル比は、2.3:1であった。反応器を約47.5gのエチレンガスで加圧した。割合はわずかに発熱性であった。反応は25℃で18時間維持された。反応は少量のメタノールを加えて、不溶性化された。コポリマーをトルエンで洗浄し、未反応のマクロモノマーを除去した。抽出しうる物質にはマクロモノマーが含まれていなかったことはすべてのマクロモノマーがコポリマー中に組み込まれたことを示す。コポリマーからトルエンをデカントし、粗末状態で無色のコポリマーをさらにメタノールで洗浄して残存する酸

を除去した。コポリマーを0.25%のIrgasox 1010で安定化し、真空乾燥して一定重量にした。コポリマーの収量は42g (84.5%収量)。
 9b) 1-オクタセンと1-オクタニルジメチルシリルポリスチレン

(マクロモノマー7a)との共重合

コポリマーを調製するために、25gの1-オクタセン及び5gのマクロモノマー7aを使用した以外は、実施例9aの手順を繰り返した。A1対T1のモル比は、2.5:1であった。コポリマーを83%の収量で得た。図1はコポリマー中のポリスチレングラフト化した茎のため、相溶媒化ドメイン30を示す。

9c) 1-オクタセンと1-オクタニルジメチルシリルポリ(4-ビニルフェニル)ジメチル2-プロポキシシラン(マクロモノマー12)の共重合

コポリマーを調製するために、5gの1-オクタセン及び1gのマクロモノマー12を使用した以外は、実施例9aの手順を繰り返した。A1対T1のモル比は、4:1であった。コポリマーを5%の収量で得た。

9d) 1-デセンと1-オクタニルジメチルシリルポリスチレン
 (マクロモノマー7a)の共重合

コポリマーを調製するために、95gの1-デセン及び5gのマクロモノマー7aを使用した以外は、実施例9aの手順を繰り返した。A1対T1のモル比は、2.5:1であった。コポリマーを55%の収量で得た。

9e) テトラデセンと1-オクタニルジメチルシリルポリスチレン
 (マクロモノマー7a)との共重合

コポリマーを調製するために、22.5gの1-テトラデセン及び2.5gのマクロモノマー7aを使用した以外は、実施例9aの手順を繰り返した。A1対T1のモル比は、2.5:1であった。コポリマーを45

%の収量で得た。DSC分析は二つの顕著なT_g値を示した。第一はポリ(1-テトラデセン)のための(-33℃)、そして第二はマクロモノマーのための(+95℃)。

9f) 1-オクタデセンと1-オクタニルジメチルシリルポリスチレン(マクロモノマー7a)との共重合

コポリマーを調製するために、22.5gの1-オクタデセン及び2.5gのマクロモノマー(マクロモノマー7a)を使用した以外は、実施例7の手順を繰り返した。A1対T1のモル比は、2.5:1であった。コポリマーを48%の収量で得た。

実施例5

方法Iのマクロモノマーとアルファ-オレフィンとのグラフト共重合

1-オクタセンと20-ブチニルポリスチレン(マクロモノマー20a)との共重合

以下の反応物を次の順序で反応槽に付与した:

100gの乾燥トルエン、95gの1-オクタセン、5gの3-ブチニルポリスチレン(マクロモノマー20a)及び0.1gの447(C1)₂触媒。共重合は1.19mLの1.8Mジエチルアルミニウムクロリドをゆっくりと添加することにより開始した。反応を25℃に18時間維持した。触媒は少量のメタノールによって不活性化された。ポリマーを68%の収量で得た。生成したポリマーを過剰のメタノール中の沈殿により処理し、それは25℃のヘキサン溶液中で5.751/gの内部粘度を有した。図3はコポリマー中のポリスチレングラフト化した茎のため、相溶媒化ドメイン30を示す。

本発明の種々の修飾、変更は本発明の精神から逸脱する事なく当業界で明白なものとなるであろう。ならびに本明細書で説明した説明的な態様は不当に限定されるべきではないことが理解されるであ

らう。

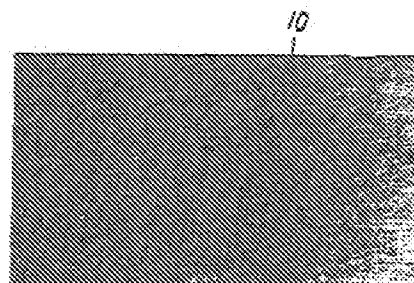


Fig. 1

平成5年4月17日

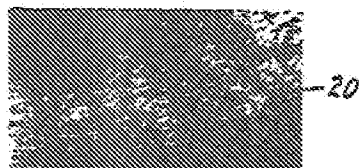


FIG. 2



FIG. 3

添付書類(内容に変更なし)

請求の範囲

(1992年5月8日 (92.05.08) に国際事務局により受理)

もとの請求の範囲1-10は補正された請求の範囲1-10(5頁)に置き代わる。

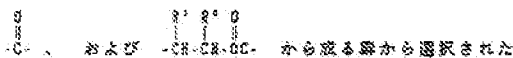
1. 式

- a) $R^2-2-C_6H_{10}-CH_2CH_2-CH=CH_2$,
b) $(R^2-2-L^1)_nR^1_{10-n}$, $Si-C_6H_5-CH_2CH_2-CH=CH_2$,
c) $H_2C=CHCH_2CH_2C_6H_4-A-Z$

(式中、 R^2 は2から20個の炭素原子を有する飽和または不飽和の炭化水素基、3から20個の炭素原子を有する分枝炭化水素基、または5から20個の炭素原子を有する環状炭化水素基であり、

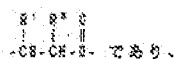
Z は置換されたエチレンアレーンおよび共役ジエン炭素原子の少なくとも一方を含有する二価のポリマー性基であり、

L^1 は



から選ばれる基から置換された二価の炭素基であり、

L^1 は炭化水素または二価の炭素基、



各 R^1 および R^2 は独立して水素または1から4個の炭素原子を有するアルキル基、フェニル基または R^1 と R^2 の両方が、それらに結合している炭素原子と一緒に5から8個の炭素原子を有する環を形成しており、

特許庁長官 特 許 官 署

1 特許出願の表示

PCT/US91/07850

2 発明の名称

リビングポリマー由来の高分子膜モノマー

3 特許出願人

住 所 アメリカ合衆国、ミネソタ 55133-2427, セント
ポール、ホスト、オプティクス
スリーエム センターボックス 33427.

名 称 ミネソタ マイニング アンド
マニュファクチャリング カンパニー

4 代理人

住 所 東京都港区南青山一丁目8番10号新丸ビル
415 電話 (0304) 0721

氏 名 弁護士 (7708) 平 井 正 一

(外4名)

5 補正書の提出年月日

1992年5月8日(受理日)

6 添付書類の頁数

(1) 補正書の図式文



1 巻
(添付書類)

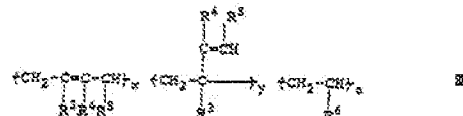
各 R^3 は、5から10個の炭素原子を有するアルキル基、および5から10個の炭素原子を有する環状炭化水素基から置換された一価の炭化水素基であり、

p は1、2または3の値を有する整数であり、

n は0から15の整数である)

のいずれかを有するマクロモノマー。

2. Z がホモポリマー性基、または Z が一般式:



を有する二価のランダムまたはブロックコポリマー性基、

式中、各 R^1 、 R^2 および R^5 は、独立して水素、フェニル、

1から12個の炭素原子を有するアルキルまたはアルケニル基であり[($R^1 + R^2 + R^5$)は合計で18個の炭素原子より大きくなることはない]、または各 R^1 、 R^2 および R^5 の任意のふたつはそれらに結合している炭素原子と一緒にひとつまたはふたつの5から8個の炭素原子環を形成し、

R^3 は任意の1から14個の炭素原子を有する低級アルキル基、トリアルキルシリル、2、3-ジアルキルアルコキシシリル、N、N'-ビス(トリメチルシリル)アミノおよびトリメチルシリルオキシエチル基で置換された6から18個の炭素原子を有するアリール基、 i および1、1-ジメチルエトキシカルボニルであり；そして

x 、 y および z は、 x 、 y および z の合計が10から300の範囲にあるとすれば、それぞれ2から300の間の値を有する数で

平成5年5月17日

特許庁長官 降 生 敬 啓

1 特許出願の表示

PCT/US91/07850

2 発明の名称

リビングオリマー由来の高分子モノマー

3 特許出願人

住 所 アメリカ合衆国、ミネソタ 55128-3497, セント
ポール、ポスト・オフィス ボックス 33427,
スリーエム センター名 称 ミネソタ マイニング アンド
マニファクチャリング カンパニー

4 代理人

住 所 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号新虎ノ門ビル
505 電話 (3564) 0721氏 名 弁護士 (7739) 宇 井 正 一
(外4名)

5 特許出願の年月日

1992年7月10日

6 特許出願の国

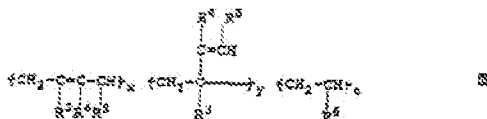
特許庁の国際文書

1 通
(7739)

n は 0 から 18 の整数である)

のいずれかを有するマクロモノマー、

2. Z がホモポリマー性基、または Z が一般式:



を有する二種のランダムまたはブロックコポリマー性基、

式中、各 R^1 、 R^2 および R^3 は、独立して水素、フェニル、1から12個の炭素原子を有するアルキルまたはアルケニル基であり ($\text{R}^2 + \text{R}^3 + \text{R}^4$ は合計で16個の炭素原子より大きくならない)、または各 R^1 、 R^2 および R^3 の任意のふたつはそれらに結合している炭素原子と一緒にひとつまたはふたつの5から8個の炭素原子環を形成し、

R^4 は任意の1から14個の炭素原子を有する低級アルキル基、トリアルキルシリル、2, 2-ジアルキルアルコキシシリル、N, N-ビス (トリメチルシリル) アミノおよびトリメチルシリルオキシエチル基で置換された5から18個の炭素原子を有するアリール基、(および)、1-ジメチルエトキシカルボニルであり;そして

x, y および z は、x, y および z の合計が19から300の範囲にあるとすれば、それぞれ0から300の間の値を有する数である、

請求項1に記載の高分子モノマー、

3. 上記エチルアレンモノマーがステレンである請求項1または2に記載のマクロモノマー、

1. 式

a) $\text{R}^1 - \text{Z} - \text{L} - \text{C}_n\text{H}_{2n} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ b) $(\text{R}^1 - \text{Z} - \text{L}')_m - \text{C}_{51-200}\text{H}_{102-400} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ c) $\text{H}_2\text{C} = \text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}_n\text{H}_{2n} - \text{ZH}$

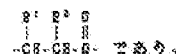
(式中、 R^1 は2から20個の炭素原子を有する脂肪または不飽和の置換炭化水素基、3から20個の炭素原子を有する分枝炭化水素基、または5から20個の炭素原子を有する環状炭化水素基であり、

Z は置換されたエチルアレンおよび共役ジエン炭素単位の数なくとも一方を含有する二種のオリマー性基であり、

L は

$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}- \end{array}$ 、および $\begin{array}{c} \text{R}^1 \quad \text{R}^2 \quad \text{R}^3 \\ | \quad | \quad | \\ -\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}- \end{array}$ から成る環から選択された二種の置換基であり、

L' は置換基または二種の置換基、



であり、

各 R^1 および R^2 は独立して水素または1から4個の炭素原子を有するアルキル基、フェニル基または R^1 と R^2 の両方が、それらに結合している炭素原子と一緒に5から6個の炭素原子含有環を形成しており、

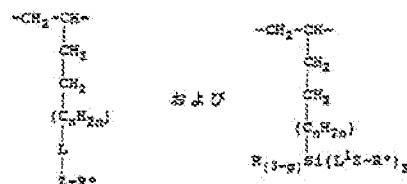
各 R^3 は、6から18個の炭素原子を有するアルキル基、および5から10個の炭素原子を有する置換炭化水素基から選択された一環の炭化水素基であり、

p は1, 2または3の値を有する整数であり、

4. 式



を有する単位および式:

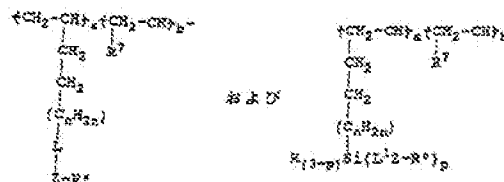


のひとつを有する単位

式中、L, L', Z, R^1 , R^2 , p および q はすでに定義したものであり、ならびに R^1 は水素、1から18個の炭素原子を有するアルキル基である、

を含むコポリマー、

5. 上記コポリマーが式



の少なくともひとつを有し、

式中、p および q は50,000から10,000,000の数平均分子量をグラフトコポリマーに提供し、且つ (a + b) の0.1から25バ

手続補正書(方式)

平成5年6月8日

特許庁長官 麻生 啓 殿

1. 事件の表示

PCT/US91/07850

2. 発明の名称

リビングポリマー由来の高分子モノマー

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 ミネソタ マイニング アンド

マニュファクチャリング カンパニー

4. 代理人

住所 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号

勝光庵ノ門ビル 電話 3504-0721

氏名 弁護士(7709) 宇井 正一

(外4名)

5. 補正命令の日付

自発補正



6. 補正の対象

特許法第184条の7第1項の規定による補正書の翻訳文

7. 補正の内容

補正書の翻訳文の修正(内容に変更なし)

8. 添附書類の目録

補正書の翻訳文 1 冊

手続補正書(方式)

平成5年6月8日

特許庁長官 麻生 啓 殿

1. 事件の表示

PCT/US91/07850

2. 発明の名称

リビングポリマー由来の高分子モノマー

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 ミネソタ マイニング アンド

マニュファクチャリング カンパニー

4. 代理人

住所 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号

勝光庵ノ門ビル 電話 3504-0721

氏名 弁護士(7709) 宇井 正一

(外4名)

5. 補正命令の日付

自発補正



6. 補正の対象

特許法第184条の8の規定による補正書の翻訳文

7. 補正の内容

補正書の翻訳文の修正(内容に変更なし)

8. 添附書類の目録

補正書の翻訳文 1 冊

IN DOCUMENTS CONSIDERED FOR REFERENCE			CONTINUOUS FORM FOR SOURCE CHECK
Category	Character of Document, or a description, where appropriate, or the relevant abstract	Character of Index No.	
A	US, A, 283221 (UNION CARBIDE CORPORATION) 19 April 1962, see column 3, lines 34-46	1-2, 6	
A	Chemical Abstracts, volume 587, no. 30, 16 November 1967, (Columbus, Ohio, US), Re prints: "Copolymerization of carboarane-capped polystyrene macromer with ethylene", see page 3, abstract 176634y, & Fingering (Russian) 1967, 4(4), 58- 60	1-6	

PC1/85 91/87850

56 54299

This report lists the current weekly sessions resulting to the present concerning what is the development of independent access report. The assembly can be completed by the European Patent Office (EPO) as

The European Patent Office is to be very clear, the data collection must be ready before the first of September.

20/12/81

Patent document which is prior to you	Publication date	Patent family number(s)	Publication date
US-A- 3622423	27/08/76	US-A- 3842055	25/10/76
		US-A- 3843746	15/10/76
		US-A- 3890835	23/12/76
		AT-A- 398882	23/10/77
		SE-A- 780155	31/07/77
		CA-A- 1327636	25/05/78
		FR-A- 696123	13/10/78
		DE-A-C- 2318809	31/05/78
		JP-A-E- 2197900	23/03/74
		GB-A- 1432782	22/04/76
		GB-A- 1432783	22/04/76
		JP-C- 564350	26/07/78
		JP-C- 551739	37/12/78
		JP-A- 7803962	18/03/79
		JP-A- 5125126	01/11/78
		JP-A- 5364935	06/12/78
		JP-A- 5401999	11/05/79
		SE-A- 7305130	18/10/73
		SE-A-C- 417101	22/02/81
		SE-A-C- 455398	27/09/82
		SE-A- 7608566	18/05/78
US-A- 3029221	15/04/52	NONE	